

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Light coloured stable nonionic tenside(s) prepn. for washing compsns. - by reacting active hydrogen cpds. or fatty acid ester(s) by ethoxylation or propoxylation in presence of alkoxylation catalyst and reducing agent, for rinsing and cleaning compsns. for hair and body care

Patent Number : DE4242017

International patents classification : C07B-041/04 C07C-067/26 C07C-069/24 B01F-017/42 B01J-027/18 C07C-043/13 C07C-067/29 C07C-069/30 C07C-069/52 C07C-069/675 C07C-069/708 C07C-069/733 C11C-003/00 C11C-003/10 C11D-001/72 C07B-061/00

• Abstract :

DE4242017 A The prepn. comprises reacting (a) cpds. with active H or (b) fatty acid esters with ethylene oxide and/or propylene oxide, in presence or reducing agents and alkoxylation catalysts.

(a) The cpds. are pref. fatty alcohols, fatty acids, hydroxyfatty acids, alkylphenols, polyglycols, fatty amines, vicinal hydroxy/alkoxy-substd. alkanes and sec. alcohols. (b) The esters are lower alkyl or glycerol esters of fatty acids, with formula R1CO-OR2 or (I) R1CO, R3CO = 6-22C aliphatic acyl gp.; R2 = 1-4C alkyl; R4, R5 = H or 6-22C aliphatic acyl gp. The reducing agent is hypophosphorous acid, in amt. of 0.01-1 wt.%, w.r.t. (a) or (b), and the alkoxylation catalyst is an alkali(ne earth)hydroxide, carbonate, 1-4C alcoholate, phenolate or ether carboxylate, esp. opt. calcined alkaline earth phosphates or calcined or hydrophobised hydrotalcite; the amt. is 0.1-5 wt.%, w.r.t. (a) or (b). Reaction is at 120-200 deg. C and 1-5 bars.

USE/ADVANTAGE - The tensides are used, in amt. of 1-50 (5-30) wt.%, in washing, rinsing and cleaning compsns. and prods. for care of the hair and body. The prods. do not need bleaching. The content of HCHO and formic acid is below the detectable limit after storage for 3 months in presence of light and atmos. O2. Use of reducing agents for prepn. of light coloured, storage-stable nonionic tensides by reaction of cpds. with active H or fatty acid esters with ethylene oxide and/or propylene oxide in presence of alkoxylation catalysts is claimed. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4242017 A1 19940616 DW1994-25 C07B-041/04 6p * AP: 1992DE-4242017 19921212

WO9413618 A1 19940623 DW1994-26 C07C-

067/26 Ger 22p AP: 1993WO-EP03412 19931204

EP-673358 A1 19950927 DW1995-43 C07C-067/26 Ger FD:

Based on WO9413618 AP: 1993WO-EP03412 19931204; 1994EP-0902678 19931204

JP08504416 W 19960514 DW1996-46 C07C-069/24 14p FD:

Based on WO9413618 AP: 1993WO-EP03412 19931204; 1994JP-0513753 19931204

Priority n° : 1992DE-4242017 19921212

Covered countries : 2

Publications count : 4

Cited patents : EP-335295; EP-516099; WO9115441

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(PULC-) PULCRA SA

Inventor(s) : BEHLER A; BIGORRA J; CLASEN F; FABRY B;
FRIEDRICH K; OBIOLS OP; BIGORRA JC; PONSATI O;
PONSATI OO

• Accession codes :

Accession N° : 1994-201218 [25]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-091942

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-V04A A12-V04C
A12-W12A A12-W12B D08-B03 D08-B04
D08-B09A E10-B03B E10-C04D E10-
E04C E10-E04D E10-E04F N01-A N01-B
N04-B

Derwent Classes : A25 A96 D21 E17

• Update codes :

Basic update code : 1994-25

Equiv. update code : 1994-26; 1995-43

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 67/26, 67/29, 69/52, 69/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/13618 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03412 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. December 1993 (04.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 42 017.2 12. December 1992 (12.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). PONSATI, Obiols, Oriol [ES/ES]; Dos de Mayo, 260 4th, E-08025 Barcelona (ES). FRIEDRICH, Klaus [AT/DE]; Einste- instrasse 3, D-40589 Düsseldorf (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). BIGORRA, Joaquim [ES/ES]; Calassanc, 41, Esc. E, 4^a, 1^a, E-08203 Barcelona (ES). CLASEN, Frank [DE/DE]; Hagelkreuzstrasse 22, D-40721 Hilden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRODUCING PALE-COLOURED NON-IONIC SURFACTANTS WITH A LONG SHELF LIFE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HELLFARBIGER, LAGERSTABILER NICHTIONISCHER TENSIDE (57) Abstract <p style="margin-left: 20px;">The invention concerns pale-coloured non-ionic surfactants with a long shelf life which can be prepared by reacting compounds containing active hydrogen atoms or esters of fatty acids with ethylene oxide and/or propylene oxide in the presence of reducing agents and alkoxylation catalysts.</p> (57) Zusammenfassung <p style="margin-left: 20px;">Hellfarbige, lagerstabile nichtionische Tenside lassen sich herstellen, indem man Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester in Gegenwart von Reduktionsmitteln und Alkoxylierungskatalysatoren mit Ethylen- und/oder Propylenoxid umsetzt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zur Herstellung
hellfarbiger, lagerstabiler nichtionischer Tenside**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen, lagerstabilen nichtionischen Tensiden, bei dem man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln und typischen Alkoxylierungskatalysatoren durchführt.

Stand der Technik

Nichtionische Tenside stellen in der Regel Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Ester dar. Typische Beispiele sind die Ethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Triglyceride, die als Rohstoffe für die Herstellung von Flüssigwaschmitteln oder kosmetischen Produkten eine große Bedeutung besitzen.

Ein bekanntes Problem der großtechnisch durchgeführten Ethoxylierung besteht in einer unerwünschten Verfärbung der Reaktionsprodukte, die verstärkt in den Fällen auftritt, in

denen von niedrig veredelten Rohstoffen, beispielsweise Tri- oder Partialglyceriden, ausgegangen wird. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, läßt sich häufig nur eine geringe Farbverbesserung erzielen. Die Aufhellung der Produkte durch Peroxidbleiche ist aufwendig und führt in vielen Fällen ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg.

Ein weiteres Problem, das ebenfalls die Produktqualität betrifft, ist die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure aus den Alkoxyaten, die insbesondere bei längerer Lagerung in Gegenwart von Licht und Luftsauerstoff auftritt. Nichtionische Tenside, die nach den Verfahren des Stands der Technik hergestellt werden, können daher typischerweise 3 bis 10 ppm freies Formaldehyd und 25 bis 50 ppm freie Ameisensäure enthalten.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung hellfarbiger, lagerstabiler nichtionischer Tenside zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hellfarbiger, lagerstabiler nichtionischer Tenside, bei dem man Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester in Gegenwart von Reduktionsmitteln und Alkoxylierungskatalysatoren mit Ethylen- und/oder Propylenoxid umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Mitverwendung von Reduktionsmitteln während der Alkoxylierung nicht nur zu Produkten einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Farbqualität führt, so daß aufwendige und nicht immer befriedigende nachträgliche Bleichoperationen eingespart werden können, sondern daß die nichtionischen Tenside auch bei längerer Lagerung keine Tendenz zur Bildung von unerwünschtem Formaldehyd oder Ameisensäure zeigen. Dies trifft auch für die Folgeprodukte zu, die auf der Basis der erfindungsgemäß stabilisierten nichtionischen Tenside hergestellt werden, beispielsweise Fettalkoholethersulfate, Mischether, Ethercarbonsäuren und dergleichen.

Als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen kommen beispielsweise die folgenden Stoffklassen in Betracht:

- a1) Fettalkohole, wie z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Ricinolylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von Methylesterfraktionen nativer Herkunft oder von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise technische Kokos- bzw. Talgfettalkoholschnitte.

Als weitere Gruppe von Fettalkoholen kommen ferner auch die sogenannten Guerbetalkohole in Betracht, die durch alkalisch katalysierte Kondensation von 2 Mol Fettalkohol hergestellt werden und 12 bis 32 Kohlenstoffatome enthalten können.

- a2) Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren, wie z.B. Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolensäure, Linolensäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen anfallen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise technische Kokos- bzw. Talgfettsäuren.
- a3) Alkylphenole, Polyglycole, Fettamine, vicinale hydroxy/alkoxy substituierte Alkane, die man beispielsweise durch Ringöffnung von Epoxidverbindungen mit Alkoholen oder Carbonsäuren erhalten kann, sowie sekundäre Alkohole.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsstoffe Fettsäureester eingesetzt. Auch hier können grundsätzlich zwei Typen unterschieden werden:

- b1) Fettsäureniedrigalkylester der Formel (I),



(I)

in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Ester der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische mit Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Vorzugsweise werden Methylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere technische Kokos- bzw. Talgfettsäuremethylester eingesetzt.

b2) Fettsäureglycerinester der Formel (II),



in der R^3CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder ebenfalls einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele hierfür sind synthetische, vorzugsweise jedoch natürliche Triglyceride, wie Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rapsöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Vorzugsweise wird Ricinusöl bzw. gehärtetes Ricinusöl eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden anstelle der Vollester Fettsäurepartialglyceride, insbesondere Monoglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hier technische Kokosfettsäuremonoglyceride.

Als Reduktionsmittel kommen im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens unterphosphorige Säure und/oder Alkaliborane, insbesondere Natriumborane, in Betracht, die in Mengen von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. Fettsäureester - eingesetzt werden können.

Die Alkoxylierungskatalysatoren sind in dieser Funktion bekannt. Als homogene, d. h. im Reaktionsprodukt lösliche Systeme kommen beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide, -carbonate, -C₁-C₄-alkoholate, -phenolate und -ethercarbonsäuresalze in Betracht. Typische Beispiele sind Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Strontiumphenolat und Bariumsalze von Ethercarbonsäuren. Die homogenen Systeme können als wäßrige bzw. alkoholische Lösungen eingesetzt werden. Bei Einsatz von Natriumborane als Reduktionsmittel empfiehlt sich naturgemäß der Einsatz wasserfreier Katalysatoren, wie z. B. Natriummethylat in Methanol.

Als heterogene, d. h. im Reaktionsprodukt unlösliche Systeme eignen sich gegebenenfalls calcinierte Erdalkaliphosphate sowie calcinierte bzw. hydrophobierte Hydrotalcite, wie sie beispielsweise aus den Deutschen Patentanmeldungen DE-A1 38 43 713 und DE-A1 40 10 606 (Henkel) bekannt sind.

Üblicherweise können die Alkoxylierungskatalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. Fettsäureester - eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. der Fettsäureester mit Ethylen- und/oder Propylenoxid kann in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 120 bis 200, vorzugsweise 150 bis 180°C und Drücken von 1 bis 5 bar durchgeführt werden. Die Menge anzulagernden Alkylenoxids ist dabei unkritisch und kann beispielsweise 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 und insbesondere 2 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol H-aktiver Verbindung bzw. Ester betragen. Im Anschluß an die Alkoxylierung empfiehlt es sich, den alkalischen Katalysator beispielsweise mit Milchsäure oder Phosphorsäure zu neutralisieren. Wurde ein heterogenes System verwendet, kann es ferner von Vorteil sein, den Katalysator beispielsweise über eine Filterpresse abzutrennen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen nicht-ionischen Tenside sind hellfarbig und können - je nach Katalysator - sowohl eine konventionelle, als auch eine einge-

engte Homologenverteilung aufweisen. Auch nach Lagerung über 3 Monate in Gegenwart von Licht und Luftsauerstoff liegt der Gehalt an freiem Formaldehyd und freier Ameisensäure in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkten unterhalb der analytischen Nachweisgrenze.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Reduktionsmitteln zur Herstellung hellfarbiger und lagerstabiler nichtionischer Tenside durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureestern in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren mit Ethylen- und/oder Propylenoxid.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen nicht-ionischen Tenside eignen sich für die Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleBeispiel 1:

Kokosmonoglycerid + 7,3 EO. In einem 1-l-Stahlautoklaven wurden 589,3 g (1,6 mol) eines technischen Kokosfettsäuremonoglycerids der Zusammensetzung

Monoglycerid	: 57,4 Gew.-%
Diglycerid	: 29,9 Gew.-%
Triglycerid	: 7,1 Gew.-%
freies Glycerin	: 10,1 Gew.-%
Hydroxylzahl	: 395
Verseifungszahl	: 194
Säurezahl	: 0,4

vorgelegt und mit 7,7 g Kaliumhydroxid und 2,6 g unterphosphoriger Säure jeweils in Form einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und 30 min bei 100°C evakuiert. Im Anschluß wurden bei 180°C und einem Druck von maximal 5 bar 513,9 g (11,68 mol) Ethylenoxid (EO) innerhalb von 120 min aufgepreßt. Nach Beendigung der Ethylenoxidzugabe wurde das Produkt einer Nachreaktion von 30 min Dauer unterworfen und mit Milchsäure neutralisiert. Es wurden ca. 1100 g Kokosmonoglyceridethoxylat erhalten.

Kennzahlen des Produktes:

Hydroxylzahl : 230
Verseifungszahl : 102
Säurezahl : 2,5
Lovibond-Farbe : gelb 11; rot 1,6 (5 1/4"-Küvette)

200 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Produktes wurde über 3 Monate in einer geöffneten, hellen 500-ml-Weithalsflasche bei 20°C gelagert. Der Gehalt an freiem Formaldehyd und freier Ameisensäure wurde gaschromatographisch bestimmt:

Formaldehyd : < 1 ppm
Ameisensäure : < 10 ppm

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 589,3 g Kokosfettsäuremonoglycerid, 6,3 g Natriummethylat in Form einer 30 gew.-%igen methanolischen Lösung und 513,9 g Ethylenoxid wiederholt. Anstelle der unterphosphorigen Säure wurde als Reduktionsmittel 3 g Natriumborantat zugegeben. Es wurden ca. 1100 g Kokosmonoglyceridethoxylat erhalten; die Lagerversuche erfolgten ebenfalls analog Beispiel 1.

Kennzahlen des Produktes:

Hydroxylzahl : 228
Verseifungszahl : 101
Säurezahl : 2,5
Lovibond-Farbe : gelb 12; rot 1,8 (5 1/4"-Küvette)
Formaldehyd : < 1 ppm
Ameisensäure : < 10 ppm

Vergleichsbeispiel 1:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 589,3 g Kokosfettsäuremonoglycerid, 5,5 g Kaliumhydroxid und 513,9 g Ethylenoxid wiederholt. Auf die Zugabe von unterphosphoriger Säure wurde verzichtet. Es wurden ca. 1100 g Kokosmonoglyceridethoxylat erhalten; die Lagerversuche erfolgten ebenfalls analog Beispiel 1.

Kennzahlen des Produktes:

Hydroxylzahl : 235
Verseifungszahl : 98
Säurezahl : 2,8
Lovibond-Farbe : gelb 20; rot 4 (5 1/4"-Küvette)
Formaldehyd : 5 ppm
Ameisensäure : 29 ppm

Beispiel 3:

Gehärtetes Ricinusöl + 7 EO. Analog Beispiel 1 wurden 564,2 g (0,6 mol) gehärtetes Ricinusöl (Cutina(R) ER, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG), 3,0 g Kaliumhydroxid und 0,8 g unterphosphorige Säure (jeweils 50 gew.-%ig in Wasser) mit 184,8 g (4,2 mol) Ethylenoxid umgesetzt. Es wurden ca. 720 g des Ethylenoxidadduktes erhalten; die Lagerversuche erfolgten ebenfalls analog Beispiel 1.

Kennzahlen des Produktes:

Hydroxylzahl : 144
Verseifungszahl : 132
Säurezahl : 1,3
Lovibond-Farbe : gelb 1,5; rot 0,3 (5 1/4"-Küvette)
Formaldehyd : < 1 ppm
Ameisensäure : < 10 ppm

Vergleichsbeispiel 2:

Beispiel 3 wurde unter Einsatz von 564,2 g gehärtetem Ricinusöl, 3,0 g Kaliumhydroxid und 184,8 g Ethylenoxid wiederholt; auf den Zusatz von unterphosphoriger Säure wurde jedoch verzichtet. Es wurden ca. 720 g des Ethylenoxidadduktes erhalten; die Lagerversuche erfolgten ebenfalls analog Beispiel 1.

Kennzahlen des Produktes:

Hydroxylzahl	: 130
Verseifungszahl	: 132
Säurezahl	: 1,4
Lovibond-Farbe	: gelb 4,5; rot 0,4 (5 1/4"-Küvette)
Formaldehyd	: 4 ppm
Ameisensäure	: 32 ppm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hellfarbiger, lagerstabiler nichtionischer Tenside, bei dem man Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester in Gegenwart von Reduktionsmitteln und Alkoxylierungskatalysatoren mit Ethylen- und/oder Propylenoxid umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren, Alkylphenolen, Polyglycolen, Fettaminen, vicinalen hydroxy/alkoxysubstituierten Alkanen und sekundären Alkoholen gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureniedrigalkylester der Formel (I) einsetzt,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureglycerinester der Formel (II) einsetzt,



in der R^3CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder ebenfalls einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel unterphosphorige Säure und/oder Alkaliboranate einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktionsmittel in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. Fettsäureester - einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxylierungskatalysatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkali- und Erdalkalihydroxiden, -carbonaten, - C_1 - C_4 -alkoholaten, -phenolaten und -ethercarbonsäuresalzen gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkoxylierungskatalysatoren gegebenenfalls calcinierte Erdalkaliphosphate oder calcinierten bzw. hydrophobierten Hydrotalcit einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierungskatalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen bzw. Fettsäureester - einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 120 bis 200°C und Drücken von 1 bis 5 bar durchführt.
11. Verwendung von Reduktionsmitteln zur Herstellung hellfarbiger, lagerstabiler nichtionischer Tenside durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureestern in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren mit Ethylen- und/oder Propylenoxid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 93/03412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C67/26 C07C67/29 C07C69/52 C07C69/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 15441 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 October 1991 see page 22 - page 23; claims ---	1
A	EP,A,0 335 295 (HOECHST AG) 4 October 1989 see column 2, line 17 - column 3, line 52 see column 7 - column 8; claims ---	1
A	EP,A,0 516 099 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO.,LTD.) 2 December 1992 see page 11 - page 12; claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 1994

Date of mailing of the international search report

25.02.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9115441	17-10-91	DE-A- 4010606 EP-A- 0523089	10-10-91 20-01-93
EP-A-0335295	04-10-89	DE-A- 3810793 JP-A- 2149541	12-10-89 08-06-90
EP-A-0516099	02-12-92	JP-A- 4352744 JP-A- 4361678	07-12-92 15-12-92

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C07C67/26 C07C67/29 C07C69/52 C07C69/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 15441 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17. Oktober 1991 siehe Seite 22 - Seite 23; Ansprüche ----	1
A	EP,A,0 335 295 (HOECHST AG) 4. Oktober 1989 siehe Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 52 siehe Spalte 7 - Spalte 8; Ansprüche ----	1
A	EP,A,0 516 099 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO.,LTD.) 2. Dezember 1992 siehe Seite 11 - Seite 12; Ansprüche -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25.02.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03412

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9115441	17-10-91	DE-A- 4010606 EP-A- 0523089	10-10-91 20-01-93
EP-A-0335295	04-10-89	DE-A- 3810793 JP-A- 2149541	12-10-89 08-06-90
EP-A-0516099	02-12-92	JP-A- 4352744 JP-A- 4361678	07-12-92 15-12-92